

~~REST AVAILABLE COPY~~

Advanced Electronics Series

I-4

Reviewed by T. Sugano, T. Kamiya, S. Nishinaga, & H. Harashima

Category I: Electronics Material/Material Property/Device

**TECHNIQUE FOR GROWING BULK
CRYSTAL**

Edited/Written by Keigo Hoshikawa

Baifukan Publishing Co.

(a) Structure of furnace for crystal growth and condition for crystal growth

Fig. 9.21 shows a schematic diagram of a furnace containing a cylindrical PBN crucible for growing InP crystal by the LE-VB method, and a graph representing the distribution of temperature within the furnace. Principal parameters involved in the growth of crystal are cited in Table 9.3.

Fig. 9.21: Schematic diagram (a) of furnace for growing crystal and graph (b) for showing the distribution of temperature within the furnace

(a)

Crucible holder,
PBN crucible,
Heat-radiating body,
Melt,
Crystal,
Seed crystal

(b)

Level (mm),
Melting point,
Temperature ($^{\circ}$ C)

Table 9.3: Principal parameters involved in the growth of InP crystal based on the LE-VB method

Parameter	Description
Diameter of seed crystal	48 mmφ
Diameter of crystal	50 mmφ
Mass of melt	400 g
Liquid encapsulating agent (B_2O_3)	150 g
Moving speed of crucible	5 mm/h
Internal pressure of furnace (Ar)	40 kg/cm ²
Direction of growth	<100>

As seen from the inspection of Fig. 9.21 and Table 9.3, twins tend to develop at portions where crystal shows increased radius in Fig. 20(b). In view of this, this furnace has a feature of employing a seed crystal having approximately the same diameter with that of a target bulk crystal, with a view to prevent the development of portions with increased radius. To attain the successful seeding leading to the high yield production of single crystals, it is necessary to meet the following requirements:

- (1) high precision control of the position of seed crystal; and
- (2) inhibition of the development of crystal boundaries which would occur, unless properly treated, at the junction with seed crystal and particularly at the periphery of growing crystal.

(b) Growth of crystal and its characteristics

Fig. 9.22 shows a photo (a) of a grown crystal and a photo (b) of a growing crystal abraded by Hoover etching at a surface

(100) in parallel with the direction of crystal growth and close to the junction with seed crystal. As is evident from those figures, it becomes possible to attain the successful seeding leading to the high yield production of single crystals even when a seed crystal having a diameter as large as 48 mm is employed, while positioning the seed crystal precisely within the error range of several millimeters, and without being annoyed by the presence of crystal boundaries at peripheral regions, by controlling the temperature during seeding based on the precise data regarding the distribution of temperature within the furnace and melt, and employing the seeding conditions (c) as cited above in relation to the growth of GaAs crystal. Thus, it is possible to permit single crystals to grow in orientation <100> without being annoyed by the presence of twins.

Fig. 9.22: (a) Photo of InP crystal grown by LE-VB method, and (b) photo of crystal abraded close to the junction with seed crystal by Hoover etching (dislocation pit).

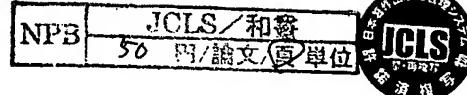
Growing crystal,

Junction with seed crystal,

Seed crystal

Fig. 9.23: Layer-by-layer density distribution of dislocations of seed crystal and grown crystal

Density of dislocations (cm^{-2}),



アドバンスト エレクトロニクス シリーズ

I-4

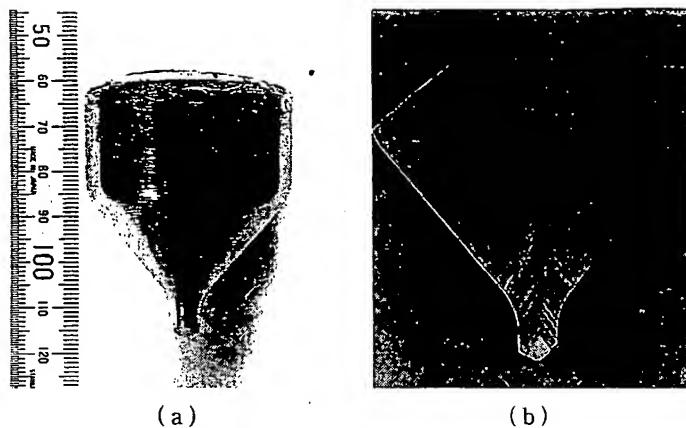
菅野卓雄・神谷武志・西永頌・原島博 監修

カテゴリーI：エレクトロニクス材料・物性・デバイス

バルク結晶成長技術

千川圭吾 編著

培風館

図 9.20 LE-VB 法 InP 結晶の写真(a)と X 線トポグラフ写真⁴⁾

(a) 成長炉の構成と成長条件

図 9.21 は円筒 PBN るつぼを用いた LE-VB 法 InP 結晶成長炉の模式図と炉内温度分布を示す。主な結晶成長条件を表 9.3 に示す。この結晶成長方法は、図 9.21 および表 9.3 からわかるように、図 9.20(b)において双晶は増径

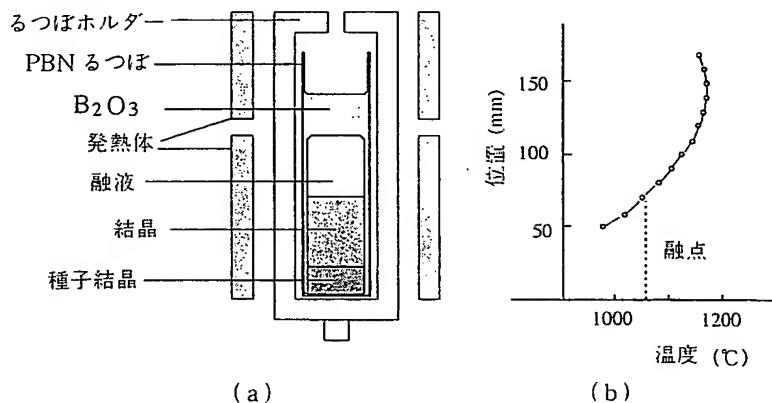
図 9.21 結晶成長炉の模式図(a)と炉内温度分布(b)⁴⁾

表 9.3 LE-VB 法 InP 結晶の主な成長条件

項目	条件
種子結晶直径	48 mm ϕ
結晶直径	50 mm ϕ
融液量	400 g
液体封止剤 (B_2O_3)	150 g
るつぼ移動速度	5 mm/h
炉内圧力 (Ar)	40 kg/cm ²
成長方向	<100>

部で発生することから、この増径部をなくし、目的とする結晶直径とほぼ同直径の種子結晶を用いることが特徴である。この場合、歩留りよく単結晶種付けを行うためには、①種付け位置の高精度制御、②種付け位置、特に外周からの結晶境界発生の抑制などの課題を解決する必要がある。

(b) 成長結晶と特性

図 9.22 は成長結晶の写真(a)および種付け位置近傍成長方向に平行な(100)断面のフーバーエッティング写真(b)である。精密な炉内および融液内温度測定データを基にした種付け時の温度制御と前項(c)の GaAs 結晶成長で述べた種付け条件の適用により直径 48mm の大直径種子結晶によっても、種付け位置制御精度は数 mm の範囲で歩留り良く、かつ種付け部外周からの結晶境界発

BEST AVAILABLE COPY

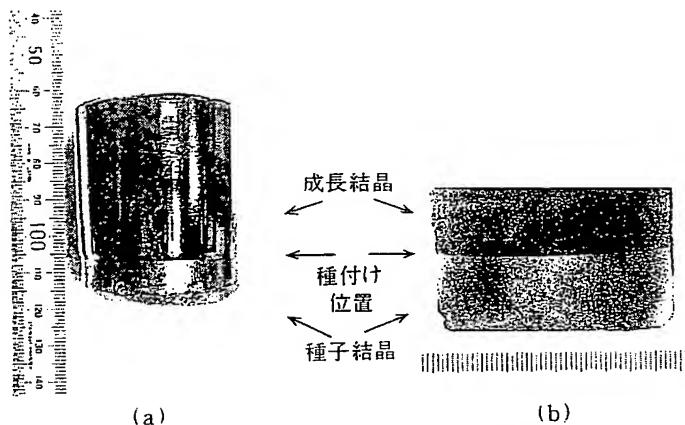


図 9.22 LE-VB 法 InP 結晶写真(a)と種付け位置近傍のフーバエッチング(転位ピット)写真(b)

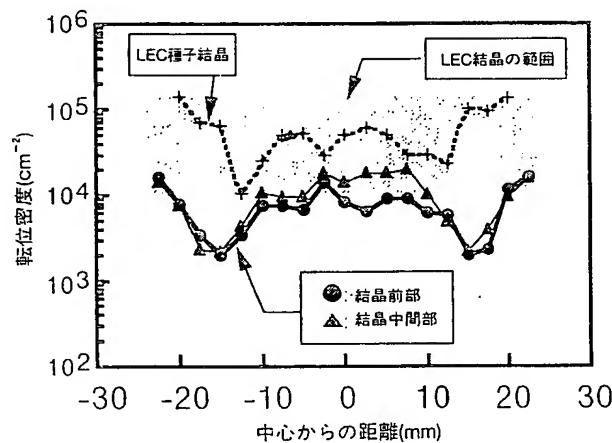


図 9.23 種子結晶および成長結晶の面内転位密度分布²⁶⁾

生もない単結晶種づけが可能になった。これら成長結晶には双晶の発生はなく、成長方位 <100> の単結晶成長が可能になった。

この方法で成長した結晶の転位密度評価結果を図 9.23 に示す²⁶⁾。図 9.23 は、種子結晶に転位密度の高い LEC 法結晶を用いた場合、成長結晶部では種付け界面で急激に減少(1/5~1/10)している。このことは、成長結晶部の転位密度やその分布は、成長後の冷却過程での熱応力に依存し、種子結晶からの影響はほとんど受けていないものと解釈できる。今後成長温度条件の改善によりさらに低転位密度の InP 単結晶の成長が期待される。

9.4 あとがき

化合物半導体結晶、特に III-V 族化合物半導体結晶成長の分野で、ポスト LEC、HB 技術として検討されている VB(VGF)法に関して、整理して述べると共に、著者らが提案・検討した LE-VB 法による半絶縁性 GaAs 結晶成長技術および双晶のない <100> InP 結晶技術を紹介した。Gault らによる VGF 法はその後 DGF 炉の開発などが進み、直径 3 インチ以上の大形 GaAs 結晶が実用化されている。Kramer らによる VB 法も同様 n 形低転位密度結晶など各種の結晶が製造されるようになっている。

LE-VB 法半絶縁性 GaAs 結晶も、その後多くの検討が進み、最近直径 4 インチの大形結晶成長の報告が行われた²⁷⁾。また VB 法と VGF 法双方の温度条件を組み合わせた結晶成長炉が開発され、低転位密度結晶成長の検討が進められている²⁸⁾。双晶のない InP 結晶は最近の検討課題であるが、不純物添加と併用した無転位化や結晶の大形化などが今後の課題である。

参考文献

- 1) 成田信一郎：結晶工学ハンドブック，p.672，共立出版（1971）。
- 2) W. A. Gault, E. M. Monberg and J. E. Clemans : J. Crystal Growth 74, 491 (1986).
- 3) K. Hoshikawa, H. Nakanishi, K. Kohda and M. Sasaura : J. Crystal Growth 94, 643 (1989).
- 4) F. Matsumoto, Y. Okano, I. Yonenaga, K. Hoshikawa and T. Fukuda : J. Crystal Growth 132, 348 (1993).
- 5) 千川圭吾：日本結晶成長学会誌 20-1, 49 (1993).
- 6) P. W. Bridgman : Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 60, 305 (1925).
- 7) J. M. Parsey, Jr. and F. A. Thiel : J. Crystal Growth 73, 211 (1985).

- 8) E. M. Monberg, H. Brown and C. E. Bonner : J. Crystal Growth **94**, 109 (1989).
- 9) 井上哲也：第8章参照。
- 10) 桜木史郎：日本結晶成長学会誌 **20-1**, 31 (1993).
- 11) K. Yasuda, Y. Iwakami and M. Saji : J. Crystal Growth **99**, 727 (1990).
- 12) P. S. Ravishankar : J. Crystal Growth **94**, 62 (1989).
- 13) C. E. Chang and W. R. Wilcox : J. Crystal Growth **21**, 135 (1974).
- 14) R. K. Route, M. Wolf and R. S. Feigelson : J. Crystal Growth **70**, 379 (1984).
- 15) S. Motakef : J. Crystal Growth **98**, 711 (1989).
- 16) R. E. Kremer, D. Francomano, G. H. Beckhart and K. M. Burke : J. Mater. Res. Vol. 5 No. 7, p. 1468 (1990).
- 17) M. L. Gray and J. M. Parsey, Jr. : J. Appl. Phys. **64**(3), 1464 (1988).
- 18) E. M. Monberg, W. A. Gault, F. Dominguez, F. Simchock, S. N. G. Chu and C. M. Stiles : J. Electrochem. Soc. Vol. 135, No. 2, p. 500 (1988).
- 19) E. M. Monberg, W. A. Gault, F. Simchock and F. Dominguez : J. Crystal Growth **83**, 174 (1987).
- 20) 岡部良宏, 下山真一, 田中明和 : 日本結晶成長学会誌 **18-4**, 88 (1991).
- 21) 干川圭吾 : 半導体研究 35卷, p. 5, 工業調査会 (1990).
- 22) D. C. Look, D. C. Walters, M. G. Mier, J. S. Sewell, J. S. Sizelove, A. Akselrad and J. E. Clemans : J. Appl. Phys. **66**(2), 15, 1000 (1989).
- 23) S. E. Blum and R. J. Chicotka, J. Electrochem. Soc. **120**, 588 (1973).
- 24) D. H. Holmes, R. T. Chen, K. R. Elliott and C. G. Kirkpatrick : Appl. Phys. Lett. **40**(1), 46 (1982).
- 25) T. I. Ejim : 3rd Int. Conf. on InP and Related Materials, Cardiff 1991 IEEE Publ., 196 (1991).
- 26) F. Matumoto, Y. Okano, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, P. Rudolph and T. Fukuda : 4th Int. Conf. on InP and Releted Materials.
- 27) 小沢章一, 木村俊憲, 仲恭宏, 中村芳雄, 柏柳雄三 : 第54回応用物理学会学術講演会予稿集 177(27 p-ZQ-11) (1993).
- 28) 鳥羽隆一, 石田典也, 伊藤和人, 清水栄二, 岡田駿, 彦坂忠義 : 日本結晶成長学会誌 **20-2**, 4 (1993).

編者略歴

千川圭吾
ほし かわ けいご

1967年 信州大学工学部通信工学科卒業
1969年 信州大学大学院工学研究科修士
課程修了
日本電信電話公社電気通信研究所入社
1990年 東北大学金属材料研究所助教授
1992年 信州大学教育学部教授

主要著書

半導体材料の欠陥評価技術
(サイエンスフォーラム)
Semiconductor Technology
(Ohm and North Holland)
半導体研究第35巻(工業調査会)
半導体の結晶欠陥制御の科学と技術
(サイエンスフォーラム)
シリコン結晶・ウエハ技術の課題
(Realize Inc.)

© 千川圭吾 1994

1994年5月20日 初版発行

アドバンスト エレクトロニクス I-4 バルク結晶成長技術

編者 千川圭吾
発行者 山本 格

発行所 株式会社 培風館
東京都千代田区九段南4-3-12・郵便番号102
電話(03)3262-5256(代表)・振替00140-7-44725

中央印刷・牧製本

PRINTED IN JAPAN

ISBN4-563-03604-8 C3355

6,300